

**PCT**WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  C08F 2/06, 220/34, 226/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/05274</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04868</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juli 1999 (12.07.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 33 287.4 24. Juli 1998 (24.07.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HILDEBRANDT, Volker [DE/DE]; Am Brunnengarten 23, D-68169 Mannheim (DE). DIENIG, Reinhold [DE/DE]; Drosselstrasse 5 A, D-67105 Schifferstadt (DE). ZEITZ, Katrin [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67067 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit Internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POWDER-SHAPED CROSS-LINKED POLYMERIZATES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERFÖRMIGEN VERNETZTEN POLYMERISATEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing powder-shaped, cationic cross-linked polymerizates based on monoethylenically unsaturated monomers which contain a quaternized or a quaternizable nitrogen atom. The inventive method is characterized in that the polymerization is carried out in supercritical carbon dioxide used as an inert diluting agent while thoroughly mixing at temperatures ranging between 31 °C to 150 °C and under pressures greater than 73 bar.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen kationischen vernetzten Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die ein quaternisiertes oder ein quaternisierbares Stickstoffatom enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel unter Durchmischung bei Temperaturen von über 31 °C bis 150 °C und Drücken oberhalb von 73 bar durchführt.</p>			

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisstan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen vernetzten  
Polymerisaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen kationischen vernetzten Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die ein 10 quaterniertes oder quaternisierbares Stickstoffatom enthalten, durch radikalische Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid.

Es ist allgemein bekannt, überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel bei der Herstellung von Polymerisaten durch 15 radikalische Polymerisation einzusetzen. So wird beispielsweise in der EP-A 220 603 ein Verfahren zur Herstellung von unvernetzten pulverförmigen Polymerisaten auf Basis von N-Vinyl-Monomeren und/oder ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern durch radikalische Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid be- 20 schrieben. In der EP-A 239 035 ist die Herstellung von vernetzten pulverförmigen Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren Amiden und/oder Estern durch Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid beschrieben. Bei den bekannten Verfahren wird im allgemeinen die Reaktionsmischung 25 und flüssiges Kohlendioxid in einem Druckgefäß vorgelegt und dann durch Temperatur- und Druckerhöhung der überkritische Zustand herbeigeführt. Nachteilig ist daran jedoch, daß aufgrund uneinheitlicher Löslichkeiten der Monomeren und Vernetzer im Lösungsmittel Produkte mit uneinheitlicher Morphologie oder unheilicher 30 chemischer Zusammensetzung entstehen können. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren für die Herstellung vernetzter Polymerisate zu finden.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen 35 kationischen vernetzten Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die ein quaterniertes oder quaternisierbares Stickstoffatom enthalten, durch radikalisch initiierte Polymerisation, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid als 40 inertem Verdünnungsmittel unter Durchmischung bei Temperaturen von über 31°C bis 150°C und Drücken von über 73 bar durchführt.

Die Polymerisation wird unter Druck in überkritischem Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel durchgeführt. Über die 45 Eigenschaften von Kohlendioxid in flüssigem und im überkritischen Zustand berichtete J.A. Hyatt, J. Org. Chem. 49, 5097-5101 (1984). Danach liegt der kritische Punkt von Kohlendioxid bei

etwa 31°C und 73 bar. Die Polymerisation wird bevorzugt unter Druck in überkritischem Kohlendioxid bei Temperaturen oberhalb von etwa 31°C, der kritischen Temperatur des Kohlendioxids, vorgenommen. Als obere Grenze für die Herstellung der Polymerivate 5 wird diejenige Temperatur angesehen, die 10°C oberhalb des beginnenden Erweichungsbereiches der jeweiligen entstehenden Polymerate liegt. Der obere Wert für diese Temperaturgrenze beträgt für die meisten Polymerivate 150°C. Die Polymerisation wird vorzugsweise in dem Temperaturbereich von 30 bis 130°C durchgeführt. 10 Die Reaktionstemperatur muß nicht konstant gehalten sein; man kann auch ein stufen- oder rampenförmiges Temperaturprofil einstellen. Es empfiehlt sich zu Beginn der Reaktion Temperaturen im Bereich von 31 bis 100°C einzustellen. Die Drücke liegen dabei oberhalb von 73 bar, vorzugsweise in dem Bereich von 15 80 bis 300 bar, besonders bevorzugt von 120 bis 250 bar.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß man zunächst im Reaktionsraum Kohlendioxid in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand in an sich üblichen Druckapparaturen 20 vorlegt, danach durch Erhöhung des Drucks auf Werte von über 73 bar und der Temperatur auf Werte über 31°C das Kohlendioxid in den überkritischen Zustand überführt, dann die Reaktionstemperatur einstellt und anschließend die Einsatzstoffe zudosiert. Die Einsatzstoffe wie Monomere, Radikalstarter, Ver- 25 netzer und gegebenenfalls Polymerisationsregler können einzeln oder als Mischungen zudosiert werden. So kann es sich beispielsweise empfehlen, die Radikalstarter in den Monomeren zu lösen. Welche Vorgehensweise man wählt, hängt im wesentlichen von den Löslichkeiten der einzelnen Komponenten untereinander und im 30 Verdünnungsmittel ab. Man kann aber auch die Einsatzstoffe im Reaktionsraum ganz oder teilweise vorlegen und dann das Kohlendioxid zugeben. Gewünschtenfalls können Einsatzstoffe im Verlauf der Reaktion zudosiert werden (Semibatch-Fahrweise).

35 Die Polymerisationsreaktion wird mit Hilfe von in Radikale zerfallende Polymerisationsinitiatoren gestartet. Es können sämtliche Initiatoren eingesetzt werden, die für die Polymerisation der Monomeren bekannt sind. Geeignet sind beispielsweise in Radikale zerfallende Initiatoren, die bei den jeweils gewählten 40 Temperaturen Halbwertzeiten von weniger als 3 Stunden besitzen. Falls die Polymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wird, indem man die Monomeren zunächst bei einer niedrigeren Temperatur anpolymerisiert und anschließend bei einer deutlich höheren Temperatur auspolymerisiert, so verwendet man 45 zweckmäßigerweise mindestens zwei unterschiedliche Initiatoren,

die in dem jeweils gewählten Temperaturbereich eine ausreichende Zerfallsgeschwindigkeit haben.

Bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomerenmischung verwendet man 5 100 bis 3000, vorzugsweise 200 bis 1500 Gew.-Teile Kohlendioxid. Es ist vorzugsweise wasserfrei. Die Polymerisationsreaktion kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich unter Durchmischung der Reaktionspartner in entsprechend ausgelegten Druckapparaten durchgeführt werden. Um die bei der Polymerisation entstehende 10 Wärme abzuführen, ist es wünschenswert, daß die Druckapparaturen über ein Kühlsystem verfügen. Sie müssen selbstverständlich ebenso auch beheizbar sein, um die Reaktionsmischung auf die jeweilige für die Polymerisation gewünschte Temperatur zu erhitzen. Die Druckapparaturen sollten über Mischeinrichtungen 15 verfügen, z.B. Rührer (Blatt-, Impeller-, Mehrstufenimpulsgegenstrom-, Wendel-Rührer) oder Schaufeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von pulverförmigen, kationischen, vernetzten Polymeren.

20 Diese pulverförmigen, kationischen, vernetzten Polymerisate sind erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von

(a1) 1 bis 99,99 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren 25 Monomers, welches ein quaterniertes oder ein quaternierbares Stickstoffatom enthält, oder Gemischen solcher Monomeren, und

(a2) 5 bis 95 Gew.-% eines N-Vinylactams,

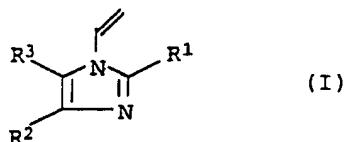
30 (b) 0,01 bis 20 Gew.-% eines vernetzend wirkenden Monomers, und

(c) 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren.

35 Geeignete Monomere (a1) sind ausgewählt aus einer der folgenden Gruppen:

- N-Vinylimidazol-Derivate der allgemeinen Formel (I)

40



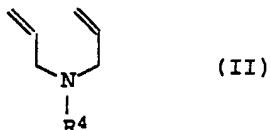
45

4

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Phenyl- stehen, bevorzugt 2-Methyl-N-vinyl-imidazol oder N-Vinylimidazol

5 - N,N-Diallylamine der allgemeinen Formel (II),

10

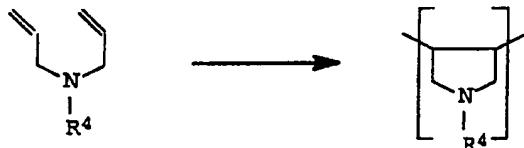


15

worin R<sup>4</sup> für einen C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylrest steht, bevorzugt N,N-Diallyl-N-methylamin

Solche Diallylamine reagieren unter den erfundungsgemäßen Polymerisationsbedingungen unter Ringschluß:

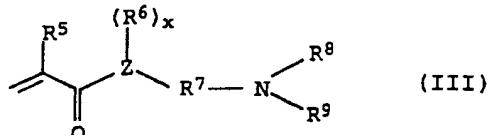
20



25

- N,N-Diallylaminoalkyl-derivate der Acryl- oder Methacrylsäure der allgemeinen Formel (III)

30



35

worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl- stehen, Z ein Stickstoffatom mit x=0 bedeutet, R<sup>7</sup> für einen linearen oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylenrest steht, und R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander für einen C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylenrest stehen.

40

Geeignete Monomere der allgemeinen Formel (III) sind beispielsweise N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)-propyl]acrylamid,

45

## 5

N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)-octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]-methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid oder N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid, oder deren Gemische.

5

Bevorzugte Monomere (a1) sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat, Dimethyldiallylammnoniumchlorid sowie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, die wahlweise durch Methyl-

10 chlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat quaternisiert wurden.

Besonders bevorzugte Monomere (a1) sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat und Dimethyldiallylammnoniumchlorid, ganz besonders bevorzugt sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid und -methosulfat.

Es können auch Gemische der Monomeren (a1) eingesetzt werden.

20 Bevorzugt werden 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% der Monomeren (a1) eingesetzt.

Die Monomere (a1) können entweder in quaternierter Form als Monomere eingesetzt werden oder nicht-quaterniert polymerisiert 25 werden, wobei man im letzteren Fall das erhaltene Copolymer entweder quaterniert oder protoniert. Für den Fall, daß die Monomeren in quaternierter Form eingesetzt werden, kann man sie entweder als getrocknete Substanz oder in Form konzentrierter Lösungen in für die Monomeren geeigneten Lösungsmitteln, 30 beispielsweise in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, Methanol, Ethanol, Aceton oder Elektrolytlösungen einsetzen.

Zur Protonierung eignen sich beispielsweise Mineralsäuren wie HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sowie Monocarbonsäuren z.B. Ameisensäure und Essigsäure, Dicarbonsäuren und mehrfunktionelle Carbonsäuren, z.B. Oxalsäure und Zitronensäure sowie alle anderen protonenabgebenden Verbindungen und Substanzen, die in der Lage sind das entsprechende Stickstoffatom zu protonieren. Insbesondere eignen sich wasserlösliche Säuren zur Protonierung.

40

Die Protonierung des Polymers kann entweder im Anschluß an die Polymerisation erfolgen oder bei der Formulierung der kosmetischen Zubereitung, bei der in der Regel ein physiologisch verträglicher pH-Wert eingestellt wird.

45

Unter Protonierung ist zu verstehen, daß mindestens ein Teil der protonierbaren Gruppen des Polymers, bevorzugt 20 bis 100 %, protoniert wird, so daß eine kationische Gesamtladung des Polymers resultiert.

5

Zur Quaternisierung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bis (III) eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternierung der basischen Monomere der allgemeinen Formel (I) bis (III) kann auch mit 10 Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden.

Die Quaternisierung des Monomeren oder eines Polymeren mit einem der genannten Quaternierungsmittel kann nach allgemein 20 bekannten Methoden erfolgen.

Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

25 Als Monomere (a2) eignen sich N-Vinylactame, wie z.B. N-Vinylpiperidon, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

Geeignete Vernetzer (Monomere (b)) sind zum Beispiel Acrylester, 30 Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

35

Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 40 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 45 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylene-

glykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pantan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch

5 Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pantantriol, 1,2,6-Hexantriol,

10 Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose, Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit

15 Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten

20 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder

25 cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthal-säure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

30 Ebenso können als Vernetzer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure verwendet werden.

35 Geeignet sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien,

40 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen

45 Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin

oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuren, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

5

Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z.B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

10 Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

15

Geeignet sind auch Alkylenbisacrylamide wie Methylenbisacrylamid und N,N'-(2,2-)butan und 1,1'-bis-(3,3'-vinylbenzimidazolith-2-on)1,4-butanol.

20 Andere geeignete Vernetzer sind beispielsweise Alkylenglykoldimeth(acrylate wie Ethylenenglykoldiacrylat, Ethylenenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykolacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolacrylat, Diethylenglykolmethacrylat, Vinylacrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Divinyldioxan,

25 Pentaerythrittriallylether sowie Gemische der Vernetzer.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

30 Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertige Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind. Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester

35 von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

Der Vernetzer ist vorzugsweise im Reaktionsmedium löslich. Ist die Löslichkeit des Vernetzers im Reaktionsmedium gering, so kann er in einem Monomeren oder in einer Monomerenmischung gelöst werden oder aber in einem Lösungsmittel gelöst zudosiert werden,

das sich mit dem Reaktionsmedium mischt. Besonders bevorzugt sind solche Vernetzer, die in der Monomermischung löslich sind.

Durch den Gehalt an Vernetzer kann die Lösungsviskosität der erfindungsgemäßen Polymere in weitem Maße beeinflußt werden.

Als weitere radikalisch polymerisierbare Monomere (c) kommen in Betracht:

N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylolemethacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol. Zu der Gruppe von Monomeren (c) gehören beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure- und Methacrylsäureester, die sich von einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen ableiten, Hydroxy-C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl-ester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Vinylester, 2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure und/oder Vinylphosphorsäure. Außerdem eignen sich Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit Fettalkoholethoxylaten und Fettalkoholpropoxylaten, wobei die Fettalkoholkomponente 10 bis 20 C-Atome besitzt und der Ethylenoxid- bzw. Propylenoxidanteil 1 bis 20 mol-% beträgt. Solche Alkoholkomponenten werden beispielsweise dadurch erhalten, daß man C<sub>10</sub>- bis C<sub>20</sub>-Fettalkohole mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid umsetzt und die dabei erhaltenen alkoxylierten Fettalkohole mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure verestert. Der Einsatz dieser Comonomeren ergibt vernetzte Copolymerivate, die eine hohe Elektrolytbeständigkeit aufweisen. Die Monomeren der Gruppe (c) werden in einer Menge von 0 bis 30, und vorzugsweise bis 15 Gew.-% eingesetzt. Sofern sie für die Modifizierung der Copolymerivate aus (a) und (b) verwendet werden, beträgt die untere Grenze 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomeremischung. Die Summe der Prozentangaben für die Monomeren (a), (b) und (c) beträgt in allen Fällen 100 %. Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure sind beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearyl-methacrylat und die Acrylsäureester der isomeren Butylalkohole. Als Hydroxy-C<sub>2</sub>-bis-C<sub>4</sub>-alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure kommen beispielsweise Hydroxy ethylacrylate, Hydroxypropyl-acrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxy-propylmethacrylat sowie Hydroxybutylmethacrylat in Betracht. Von den Vinylestern werden vorzugsweise Vinylacetat und Vinyl-propionat eingesetzt. Weitere geeignete Monomere sind Olefine wie Ethylen oder Propylen, Styrol sowie Alkylethyleneglykolacrylate oder -methacrylate mit 1 bis 50 Ethyleneglykoleinheiten. Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können wasserlösliche und wasserunlösliche Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder

10

Ammoniumperoxidisulfate, Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid,  
 tert.-Butylperpivalat, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril),  
 tert.-Butylperoxineodecanoat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat,  
 Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-iso-  
**5** butyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder  
 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch  
 Initiatormischungen oder Redox-Initiator Systeme, wie z.B.  
 Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert.-Butyl-  
 hydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natrium-  
**10** hydroxymethansulfanat. Die Initiatoren können in den üblichen  
 Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,05 bis 7 Gew.-%,  
 bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren.

Durch die Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren, beispielsweise  
**15** Benzoin, Dimethylanilin sowie organisch löslicher Komplexe und  
 Salze von Schwermetallen, wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Nickel und  
 Chrom oder insbesondere Eisen, können die Halbwertzeiten der ge-  
 nannten Peroxide, besonders der Hydroperoxide, verringert werden,  
 so daß beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart von  
**20** 5 ppm Kupfer-II-Acetylacetonat bereits bei 100°C wirksam ist.

Bevorzugt werden schwer wasserlösliche oder wasserunlösliche  
 Initiatoren eingesetzt.

Regler

**25** Die Polymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von  
 Polymerisationsreglern durchgeführt werden, um das Molekulargewicht  
 der Polymerivate zu regeln. Sofern man besonders niedrig-  
 molekulare Copolymerivate herstellen will, setzt man höhere  
 Mengen an Polymerisationsreglern ein, während man für die Her-  
**30** stellung von hochmolekularen Copolymeraten nur geringe Mengen  
 an Polymerisationsreglern verwendet bzw. in Abwesenheit dieser  
 Stoffe arbeitet. Geeignete Polymerisationsregler sind beispiels-  
 weise 2-Mercapto-ethanol, Mercaptopropanole, Mercaptobutanole,  
 Thioglykolsäure, N-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan,  
**35** Thiophenol, Mercaptopropionsäure, Allylalkohol und Acetaldehyd.  
 Die Polymerisationsregler werden, bezogen auf die eingesetzten  
 Monomeren, in einer Menge von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%,  $\geq 0.1$   
 eingesetzt.

Liefe

**40** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Poly-  
 merivate eignen sich zur Verwendung als Viskositätsmodifizierer  
 (Emulgatoren und Dispergierhilfsmittel), als W/O- und O/W-Emul-  
 gatoren sowie allgemein als Prozeßhilfsmittel, Veredelungs-  
 hilfsmittel oder als Superabsorber, weiterhin als Waschmittel-  
**45** zusätze wie Inkrustations- und Farbübertragungsinhibitoren, als  
 Retentionshilfsmittel bei der Papierherstellung, als Flockungs-  
 mittel bei der Wasseraufbereitung oder zum Einsatz im Bereich der  
 Verwendung.

11

Lebensmittletechnologie, beispielsweise als Filtrierhilfsmittel oder Komplexbildner.

Die Polymerisate eignen sich insbesondere auch als Verdicker und Gelbildner in kosmetischen Formulierungen, vor allem für haut- und haarkosmetische Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egali-sierungsmitteln für Dauerwellen, 'Hot-Oil-Treatment'-Präparate, Festigerlotionen oder Haarsprays, insbesondere in Haut- und Haar-Conditionern.

Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gelspray oder Mousse appliziert werden.

Weiterhin eignen sich die Polymerisate auch als Hilfsmittel in pharmazeutischen Formulierungen, beispielsweise als Tabletten-sprengmittel.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polymerisate sind weiße, frei-fließende Pulver mit einheitlicher Morphologie, die praktisch keine Neigung zur Klebrigkeits aufweisen.

#### Beispiele

**25**  
Allgemeine Vorschrift

In einem Autoklaven wurde Kohlendioxid vorgelegt und durch Druck- und Temperaturerhöhung in den überkritischen Zustand und auf Reaktionstemperatur gebracht. Anschließend wurden die Einsatzstoffe als Mischung in einem einzigen Zulauf zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit 600 Upm gerührt. Die Verweilzeit im Reaktor betrug 10 Stunden. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt. Man erhielt lockere, weiße Pulver, die keine Neigung zur Aggregation aufwiesen, mit Teilchengrößen im Bereich von 10 bis 500 µm.

Die jeweilige Zusammensetzung und die Reaktionsbedingungen sind in der nachstehenden Tabelle angegeben. Die Mengenangaben für die Peroxo-Radikalstarter beziehen sich jeweils auf 75 gew.-%ige Lösungen in Aliphaten.

Tabelle

Bei- spiel	Zusammensetzung			Druck bei Reaktion [bar]	Reaktions- temperatur [°C]
	1)	2)			
1	1.5 g N-Methyl-N-vinylimidazolium-methosulfat 13.5 g N-Vinylpyrrolidon 0.06 g Triallylamin 0.15 g tert.-Butyl-peroxipivalat 0.03 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid 155 g Kohlendioxid			1.60	60
17	3 g N-Methyl-N-vinylimidazolium-methosulfat 13.5 g N-Vinylpyrrolidon 0.86 g N-Vinylcaprolactam 0.085 g Divinylethylenharnstoff 0.145 g tert.-Butylperoxipivalat			1.60	60

1) gelöst in 1.4 g Wasser

2) gelöst in 2.8 g Wasser

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen kationischen  
5 vernetzten Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch  
ungesättigten Monomeren, die ein quaternisiertes oder ein  
quaternisierbares Stickstoffatom enthalten, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß man die Polymerisation in überkritischem  
Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel unter Durch-  
10 mischung bei Temperaturen von über 31°C bis 150°C und  
Drücken oberhalb von 73 bar durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polymerisaten  
aus  
15 (a1) 5 bis 99,99 Gew.-% eines radikalisch polymerisierbaren  
Monomeren, welches ein quaterniertes oder ein quaternier-  
bares Stickstoffatom enthält, oder Gemischen solcher  
Monomeren,  
20 (a2) 5 bis 95 Gew.-% eines N-Vinylactams,  
(b) 0,01 bis 20 Gew.-% eines vernetzend wirkenden Monomeren  
mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen,  
25 und  
(c) 0 bis 50 Gew.-% eines weiteren radikalisch polymerisier-  
baren Monomeren.  
30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die quaternierbaren  
Stickstoffatome durch Umsetzung mit Methylchlorid, Dimethyl-  
sulfat oder Diethylsulfat quaterniert werden.  
4. Verwendung der Polymerisate, erhältlich gemäß dem Verfahren  
35 nach einem der Ansprüche 1 bis 3, als Hilfsmittel in  
kosmetischen oder pharmazeutischen Formulierungen.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No PCT/EP 99/04868
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F2/06 C08F220/34 C08F226/06
--

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC
---

<b>B. FIELDS SEARCHED</b>
---------------------------

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F A61K
--

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
---

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>
---

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 46 698 A (BASF AG) 19 June 1997 (1997-06-19) claims 1,5,7 page 3, line 40 -page 4, line 5 page 4, line 32-41 page 4, line 66 page 5, line 1-6 —	1-4
A	EP 0 220 603 A (BASF AG) 6 May 1987 (1987-05-06) cited in the application column 2, line 8-14; claims 1,3 column 2, line 40 -column 3, line 44 column 6, line 30,31 example 5 — —/—	1-3

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 November 1999	24/11/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rose, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/04868

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 804 662 A (SCHNEIDER KARL-HEINRICH ET AL) 8 September 1998 (1998-09-08) claim 1 column 3, line 16-31 column 4, line 46 -column 5, line 15 column 5, line 31-33 column 7, line 11-14 examples 1-9 -----	1-3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PL/EP 99/04868

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19546698 A	19-06-1997	AU	1192697 A	03-07-1997
		CA	2237058 A	19-06-1997
		WO	9721744 A	19-06-1997
		EP	0866814 A	30-09-1998
EP 0220603 A	06-05-1987	DE	3537455 A	23-04-1987
		DE	3537457 A	23-04-1987
		AT	46351 T	15-09-1989
		CA	1262995 A	14-11-1989
		JP	62100508 A	11-05-1987
US 5804662 A	08-09-1998	DE	19505750 A	22-08-1996
		DE	59600966 D	21-01-1999
		WO	9626229 A	29-08-1996
		EP	0811025 A	10-12-1997
		ES	2124627 T	01-02-1999
		JP	11500170 T	06-01-1999

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

P.L./EP 99/04868

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F2/06 C08F220/34 C08F226/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 7 C08F A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen:

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 46 698 A (BASF AG) 19. Juni 1997 (1997-06-19) Ansprüche 1,5,7 Seite 3, Zeile 40 -Seite 4, Zeile 5 Seite 4, Zeile 32-41 Seite 4, Zeile 66 Seite 5, Zeile 1-6 —	1-4
A	EP 0 220 603 A (BASF AG) 6. Mai 1987 (1987-05-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 8-14; Ansprüche 1,3 Spalte 2, Zeile 40 -Spalte 3, Zeile 44 Spalte 6, Zeile 30,31 Beispiel 5 — —	1-3 —/—

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht konkurriert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. November 1999

24/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rose, E

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PL/EP 99/04868
--

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 804 662 A (SCHNEIDER KARL-HEINRICH ET AL) 8. September 1998 (1998-09-08) Anspruch 1 Spalte 3, Zeile 16-31 Spalte 4, Zeile 46 -Spalte 5, Zeile 15 Spalte 5, Zeile 31-33 Spalte 7, Zeile 11-14 Beispiele 1-9 _____	1-3

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

P. / EP 99/04868

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19546698 A	19-06-1997	AU	1192697 A	03-07-1997
		CA	2237058 A	19-06-1997
		WO	9721744 A	19-06-1997
		EP	0866814 A	30-09-1998
EP 0220603 A	06-05-1987	DE	3537455 A	23-04-1987
		DE	3537457 A	23-04-1987
		AT	46351 T	15-09-1989
		CA	1262995 A	14-11-1989
		JP	62100508 A	11-05-1987
US 5804662 A	08-09-1998	DE	19505750 A	22-08-1996
		DE	59600966 D	21-01-1999
		WO	9626229 A	29-08-1996
		EP	0811025 A	10-12-1997
		ES	2124627 T	01-02-1999
		JP	11500170 T	06-01-1999